

OPTICAL RECORDING MEDIUM**Publication number:** JP2002157786**Publication date:** 2002-05-31**Inventor:** NONAKA TOSHINAKA**Applicant:** TORAY INDUSTRIES**Classification:**

- international: *B41M5/26; C22C21/00; G11B7/24; G11B7/243; G11B7/254; G11B7/257; G11B7/258; B41M5/26; C22C21/00; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; B41M5/26; C22C21/00*

- European:**Application number:** JP20000350667 20001117**Priority number(s):** JP20000350667 20001117**Report a data error here****Abstract of JP2002157786**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rewritable phase change type optical recording medium low in noise and having excellent recording and reproducing characteristics as an optical recording medium wherein light for performing reproduction and/or recording and/or erasure of information is made incident from the accumulation end surface side of a reflection layer. **SOLUTION:** In the optical recording medium which has at least the reflection layer successively deposited on a substrate and wherein light for performing reproduction and/or recording and/or erasure of information is made incident from the deposit-completed surface side of the reflection layer, the reflection layer consists of the following formula (I) or (II). $AlXy$ (I) $0.02 \leq y \leq 1$ (wherein X denotes N and/or O) $AlXyMz$ (II) $0.02 \leq y \leq 1$, $0.005 \leq z \leq 0.1$ (wherein X denotes N and/or O; M denotes at least one element selected from the group consisting of Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Hf, Ta, Pt).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-157786

(P2002-157786A)

(43)公開日 平成14年5月31日(2002.5.31)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 E 2 H 1 1 1 |
| | 5 1 1 | | 5 1 1 5 D 0 2 9 |
| | 5 3 4 | | 5 3 4 N |
| | 5 3 5 | | 5 3 5 H |
| B 4 1 M 5/26 | | C 2 2 C 21/00 | N |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21)出願番号 特願2000-350667(P2000-350667)

(22)出願日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 野中 敏央

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA04 EA23 EA31 EA37

FA12 FA21 FA25 FA27 FA28

FB09 FB12

5D029 HA05 JA01 LA14 LA16 LB01

MA13 NA23

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】本発明は、情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、ノイズが小さく、記録再生特性に優れた書換可能相変化型光記録媒体を提供せんとするものである。

【解決手段】本発明の光記録媒体は、少なくとも基板上に逐次堆積された反射層を有する光記録媒体において、情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を、前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、前記反射層が下記式(I)または(II)であることを特徴とするものである。

$A1Xy$ (I)

$0.02 \leq y \leq 1$

(ここでXは、Nおよび／またはO)

$A1XyMz$ (II)

$0.02 \leq y \leq 1, 0.005 \leq z \leq 0.1$

(ここでXは、Nおよび／またはO、MはSi、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zn、Zr、Nb、Mo、P

d、Ag、Hf、Ta、Ptから選ばれた少なくとも1種)

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも基板上に逐次堆積された反射層を有する光記録媒体において、情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を、前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、前記反射層が下記式(I)または(II)であることを特徴とする光記録媒体。

$$A1Xy \quad (I)$$

$$0.02 \leq y \leq 1$$

(ここでXは、Nおよび／またはO)

$$A1XyMz \quad (II)$$

$$0.02 \leq y \leq 1, 0.005 \leq z \leq 0.1$$

(ここでXは、Nおよび／またはO、MはSi、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Hf、Ta、Ptから選ばれた少なくとも1種)

【請求項2】該光記録媒体が、光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であって、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われる記録層を有する請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】該光記録媒体が、基板／境界層／記録層／境界層の順で積層されており、境界層が窒化物、酸化物、炭化物、炭素のいずれからなる記録層接する層であることを特徴とする請求項2に記載の光記録媒体。

【請求項4】該光記録媒体が、基板／反射層／誘電体層／境界層／記録層の順で積層されていることを特徴とする請求項2に記載の光記録媒体。

【請求項5】該誘電体層が、少なくともZnSとSiO₂を含むことを特徴とする請求項4に記載の光記録媒体。

【請求項6】該記録層が、SbとTeを含むことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相

【0002】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。これらの光記録媒体は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短時間照射し、記録層を部分的に溶融する。溶融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可

能である。また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0003】これら書換可能相変化型光記録媒体の記録層の材料としては、Ge₂Sb₂Te₅などの合金(N.Yamada et al. Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987 p61-66)が知られている。これらTe合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを変調するだけで、円形の1ビームによる高速のオーバーライトが可能である。これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層をそれぞれ1層ずつ設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性のAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善する技術が知られている。

【0004】現在レンズ開口数0.6光学系を用い、厚さ0.6mmの基板を透過させて記録、消去、再生を行う相変化書換型光ディスクとしてDVD-RAMとDVD-RWが実用化されている。記録密度を向上させる手段としては、記録、消去、再生に用いるレーザービームのスポット径を小さくすることが有効な手段である。レーザービームスポット径はレンズ開口数の逆数に比例するため、レンズ開口数を大きくすることでレーザービームスポット径を小さくすることができる。しかしながら、レンズ開口数の3乗にコマ収差が比例するため単にレンズ開口数を大きくするだけでは、ディスク傾きに対するマージンが小さくなるために実用に適さなくなる。これに対し、特開平11-190818号公報には、レンズ開口数を0.7以上と大きくする一方で厚さ1.2mmや0.6mmの基板を透過させて記録、消去、再生を行うのではなく、厚さ0.1mmの保護層を通して記録、消去、再生を行う方式が開示されている。この技術は、記録消去を行う光が透過する基板や保護層の厚さにの逆数にコマ収差は比例するため、レンズ開口数を0.7以上と大きくしたことによる傾き誤差マージンの減少を0.6mm基板に換え0.1mmの保護層としたことでカバーしているというものである。

【0005】このような光記録媒体における課題は、以下のようなものである。すなわち、ディスクを作製する場合、まず反射層をスパッタリングなどの真空薄膜堆積法により基板上に堆積するのが一般的である。また、反射層の材料の一般的なものの一つとしては、Alを主成分とする材料がある。Al主成分とする材料を真空薄膜堆積法で基板上に堆積させると、その成膜条件に係わらず堆積された膜は多結晶で膜断面方向に粒成長したものとなり、堆積終了面の凹凸が大きなものとなりやすいという特徴がある。このため、反射層の堆積終了面側から

入射させて情報の再生や記録を行う光記録媒体では堆積終了面での光の散乱が大きくなり、再生ノイズが大きくなり信号のS/Nが悪くなってしまうという問題がある。また、前記反射層の上に保護層や記録層を順次堆積していった作製する記録型光記録媒体では反射層堆積終了面上の凹凸がこれらの層に反映され、記録層や保護層も凹凸を持った層として堆積されるため、各層からの多重干渉を利用する場合は、各層での干渉条件が場所によって変動するために、S/Nが悪化しやすいという問題点がある。また、熱により記録を行う場合には、記録層からの熱拡散が不均一になるため、記録マークが正確に記録できにくく、信号品質が悪化しやすくなるという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、ノイズが小さく、記録再生特性に優れた書換可能相変化型光記録媒体を提供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、つぎのような手段を採用するものである。すなわち、本発明の光記録媒体は、少なくとも基板上に逐次堆積された反射層を有する光記録媒体において、情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を、前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、前記反射層が下記式(I)または(II)であることを特徴とするものである。

【0008】 A_1X_y (I)

$0.02 \leq y \leq 1$

(ここでXは、Nおよび／またはO)

$A_1X_yM_z$ (II)

$0.02 \leq y \leq 1, 0.005 \leq z \leq 0.1$

(ここでXは、Nおよび／またはO、MはSi、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Hf、Ta、Ptから選ばれた少なくとも1種)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、前記課題、つまり情報の再生、および／または記録、および／または消去を行うための光を前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体において、ノイズが小さく、記録再生特性に優れた書換可能相変化型光記録媒体について、鋭意検討し、特定な反射層を設けてみたところ、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0010】本発明でいう逐次堆積とは、真空薄膜形成における膜堆積に代表されるもので、膜を形成する原子、原子団、分子、分子団や、イオン、分子イオンなど

が基板上に順次堆積していくことで膜や層を形成することであり、基板上に液状物質を塗布して膜を形成するものとは異なる。

【0011】本発明が解決しようとする課題であるA1を主成分とする反射層の凹凸に由来するノイズを小さくすることは、当然堆積終了面の凹凸が小さい反射層を形成することで解決することができる。

【0012】本発明者らは、鋭意研究を行うことにより、A1を主成分とする反射層を不完全に酸化または／および窒化させることにより、反射層の光反機能を維持しながら、結晶成長を押さえることができ、堆積終了面の凹凸を小さくでき、その結果ノイズを小さく押さえることができることを見いだした。

【0013】本発明の反射層の組成は、下記式(I)の範囲にあることが必要である。

【0014】 A_1X_y (I)

(ここでXは、Nおよび／またはO)

$0.02 \leq y \leq 1$

$0.02 > y$ の場合は、結晶粒の成長の抑制効果十分でなく、堆積終了面の凹凸が十分に小さくならず、再生ノイズが大きくなったり、記録型光記録媒体では記録マークに歪みが生じ、信号品質が悪くなったりしやすい。 $y > 1$ 、0の場合は反射率が低下し、再生信号が小さくなり、検出エラーが置きやすくなる。

【0015】本発明の反射層の組成が下記式(II)の範囲にあるとより好ましい。

【0016】 $A_1X_yM_z$ (II)

(ここでXは、Nおよび／またはO、MはSi、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Zn、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Hf、Ta、Ptから選ばれた少なくとも1種)

$0.02 \leq y \leq 1, 0.005 \leq z \leq 0.1$

$0.02 > y$ の場合は、結晶粒の成長の抑制効果十分でなく、堆積終了面の凹凸が十分に小さくならず、再生ノイズが大きくなったり、記録型光記録媒体では記録マークに歪みが生じ、信号品質が悪くなったりしやすい。 $y > 1$ 、0の場合は反射率が低下し、再生信号が小さくなり、検出エラーが置きやすくなる。 $0.005 > z$ では、反射層の耐食性が低くなり寿命が著しく低くなる場合がある。 $z > 0.1$ では、反射率が低くなり、検出エラーが置きやすくなったり、合金化ができないために、スパッタリングターゲットなどの蒸発源が作りにくくなり、コスト高となったりする。

【0017】反射層の厚さとしては、通常、おおむね10nm以上300nm以下である。記録感度を高く、再生信号強度が大きくできることから30nm以上200nm以下が好ましい。

【0018】本発明の反射層を書換型相変化記録媒体の反射層として利用する場合の代表的な層構成は、代表的な層構成は、基板上に反射層、第1誘電体層、記録層、

第2誘電体層、表面カバー層の順に積層したもの、もしくは、反射層、第1誘電体層、境界層、記録層、第2境界層、第2誘電体層、表面カバー層の順に積層したものである。但しこれに限定するものではない。

【0019】以下に順をおって説明する。

【0020】第1誘電体層の材質として好適なものは、 ZnS と SiO_2 の混合物からなる膜である。この材料は、残留応力が小さいため、繰り返しオーバーライトによるバースト劣化などが起きにくい。この材料において、 SiO_2 のmol比の好ましい範囲は10mol%以上、30mol%以下である。特に好ましい範囲は、15mol%以上25mol%以下である。また、 ZnS と SiO_2 と炭素の混合物は、膜の残留応力がさらに小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから特に好ましい。膜の厚さは、光学的な条件および熱的な条件により決められるが、2~200nmが好ましい。これより厚いと、繰り返し耐久性が悪くなりやすく、2nmより薄いと、均一な膜として成り立ちがたく、誘電体層の効果が得られなくなりやすい。200nmより厚いと生産の観点から好ましくない。

【0021】本発明の記録層としては、とくに限定するものではないが、Ge-Te合金、Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、In-Ge-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、Ag-V-In-Sb-Te合金、In-Se合金などがある。多数回の記録の書換が可能であることから、Ge-Sb-Te合金が好ましい。

【0022】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでもよいし、異種の材料であってもよい。膜の厚さは、光学的な条件および熱的な条件により決められるが、2nm以上500nm以下が好ましい。第2誘電体層の厚さが500nmより厚いと、クラック等の欠陥を生じたり、応力が大きくなり、媒体全体の反りが大きくなったりするために好ましくない。2nmより薄いと、均一な膜として成り立ちがたく、誘電体層の効果が得られなくなりやすい。

【0023】高い結晶化速度、高い繰り返し耐久性、高い保存耐久性を必要とする場合は、第1誘電体層と記録層の間に、第1境界層を設けること、第2誘電体層と記録層の間に、第2境界層を設けることが有効である。かかる第1境界層や第2境界層の材質としては、酸化物、炭化物、窒化物、炭素などを用いることができる。これらの中でも、保存耐久性の点から、炭素、Ge-N、Ge-Cr-N、Cr-Oが好ましい。これらの層の厚さの好ましい範囲は、0.5nm以上、50nm以下である。これより薄いと、均一の厚さに蒸着することが困難である。また、これより厚いと、記録層の冷却速度が低くなり、結果的に繰り返しオーバーライト耐久性が劣化

することがある。

【0024】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。反射層、第1誘電体層、第1境界層、記録層、第2境界層、第2誘電体層などを基板上に形成する方法としては、真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。形成する記録層などの厚さの制御は、水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0025】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層を形成した後、傷、変形の防止などのため、 ZnS 、 SiO_2 、 $ZnS-SiO_2$ などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

(分析、測定方法) 反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製)により確認した。記録層、誘電体層、反射層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

【0027】スパッタリングにより成膜した光記録媒体は、記録を行う前に、あらかじめ波長830nmの半導体レーザのビームで、ディスク全面の記録層を結晶化し、初期化した。

【0028】反射層中の酸素量、窒素量の分析は、ラザフォード後方散乱法で測定した。

【0029】次に、グループに、線速度8.2m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザの波長660nmの光学ヘッドを使用して、8/16変調のランダムパターン記録をマーク長記録によって行った。この時、記録レーザ波形にはマルチパルスを用いた。また、この時のウィンドウ幅は、17nsとした(この場合の最短マーク長は0.63μmであった)。

【0030】記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。ジッターはタイムインターバルアナライザにより測定した。ノイズはスペクトラムアナライザで測定した。

【0031】(実施例1) 厚さ1.1mm、直径12cm、1.24μmピッチ(ランド幅0.62μm、グループ幅0.62μm)のスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、スパッタリング成膜を行った。

【0032】まず、真空容器内を 1×10^{-3} Paまで排気した後、0.2Paの圧力で、O₂ガスを30%混合したArガス雰囲気中で、Alターゲットをスパッタして、膜厚100nmの反射層を形成した。

【0033】続いて、再度真空容器内の排気を行い、A

r ガスのみを導入して、以下のスパッタリング成膜を行った。厚さ26nmのSiO₂を20mol%添加したZnSをスパッタし、さらに、炭素ターゲットをスパッタし、炭素層を2nm形成した。この上に、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ10nm、組成Ge35.7Sb12.8Te51.5〔すなわち{(Ge0.5Te0.5)0.729(Sb0.4Te0.6)0.271}0.98Sb0.02〕の記録層を得た。

【0034】さらに、第2境界層として、炭素層を2nm形成し、さらに第2誘電体層として、第1誘電体層と同じZnS・SiO₂をスパッタして、130nm形成した。このディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上に、アクリル系紫外線硬化樹脂をスピコートし、紫外線照射により硬化させて、膜厚100μmのカバー層を形成して、光記録媒体を得た。

【0035】この光記録媒体について、10回記録後のジッターを測定したところ、1.5nsであり、ウインドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。ノイズを測定したところ、-74dbmと十分に低いものであった。

【0036】測定後に、上記光記録媒体の断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、反射層の結晶粒径は5~10nmであり、第1保護層との界面も平坦であった。上記と同様にして、反射層のみを石英基板上に200nm堆積した試料中の組成分析を行ったところ、Al0.02であった。

【0037】(実施例2) 反射層のターゲットをAlからAl₉₈C₂に換えた以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0038】この光記録媒体の10回記録後のジッターを測定したところ、1.5nsであり、ウインドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。ノイズを測定したところ、-75dbmと十分に低いものであった。

【0039】測定後に、上記光記録媒体の断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、反射層の結晶粒径は5~10nmであり、第1保護層との界面も平坦であった。上記と同様にして、反射層のみを石英基板上に200nm堆積した試料中の組成分析を行ったところ、(Al0.98Cr0.02)0.15であった。

【0040】(実施例3) 反射層のターゲットをAlからAl₉₈Ti₂に換えた以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0041】この光記録媒体の10回記録後のジッター

を測定したところ、1.5nsであり、ウインドウ幅の9%と実用上十分小さいと確認できた。ノイズを測定したところ、-74dbmと十分に低いものであった。

【0042】測定後に、上記光記録媒体の断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、反射層の結晶粒径は5~10nmであり、第1保護層との界面も平坦であった。上記と同様にして、反射層のみを石英基板上に200nm堆積した試料中の組成分析を行ったところ、(Al0.98Ti0.02)0.17であった。

【0043】(比較例1) 反射層のスパッタリングをArガスのみで行った以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0044】この光記録媒体の10回記録後のジッターを測定したところ3.5nsであり、ウインドウ幅の21%と大きく実用的でないレベルにあると確認できた。ノイズを測定したところ、-65dbmと大きいものであった。

【0045】測定後に、上記光記録媒体の断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、反射層の結晶粒径は膜厚とほぼ同じ大きさで約100nmであり、第1保護層との界面に約40nmの凹凸が認められた。

【0046】上記と同様にして反射層のみを石英基板上に200nm堆積した試料中の組成分析を行ったところ、酸素は含有量はAl原子の1%以下であった。

【0047】(比較例2) 反射層のターゲットをAlからAl₉₈Cr₂に換え、さらにArガスのみで行った以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0048】この光記録媒体の10回記録後のジッターを測定したところ3.3nsであり、ウインドウ幅の19%と大きく実用的でないレベルにあると確認できた。ノイズを測定したところ、-68dbmと大きいものであった。

【0049】測定後に、上記光記録媒体の断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察したところ、反射層の結晶粒径は膜厚とほぼ同じ大きさで約100nmであり、第1保護層との界面に約30nmの凹凸が認められた。

【0050】上記と同様にして、反射層のみを石英基板上に200nm堆積した試料中の組成分析を行ったところ、酸素は含有量はAl原子の1%以下であった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、ノイズが小さく、記録特性が良好な、情報の再生、および/または記録、および/または消去を行うための光を前記反射層の堆積終了の面側から入射させる光記録媒体が得られる。

(6)

特開2002-157786

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 2 2 C 21/00

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

テーマコード (参考)

X